

高分解能軟X線光電子分光による次世代半導体プロセス用極浅プラズマドーピング層の化学結合状態の評価  
**Analysis of Chemical Bonding States of Impurities in Ultra-shallow Layers Formed by Plasma Doping for Next Generation Semiconductor Process by Using High Resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy**

佐々木 雄一朗<sup>a</sup>、金 成国<sup>a</sup>、角嶋 邦之<sup>b</sup>、筒井 一生<sup>b</sup>、野平 博司<sup>c</sup>、  
室 隆桂之<sup>d</sup>、木下 豊彦<sup>d</sup>

Yuichiro Sasaki<sup>a</sup>, Cheng-Guo Jin<sup>a</sup>, Kuniyuki Kakushima<sup>b</sup>, Kazuo Tsutsui<sup>b</sup>, Hiroshi Nohira<sup>c</sup>,  
Takayuki Muro<sup>d</sup>, and Toyohiko Kinoshita<sup>d</sup>

<sup>a</sup>(株)ユー・ジェー・ティー・ラボ、<sup>b</sup>東京工業大学、  
<sup>c</sup>武蔵工業大学、<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>UJT Lab., <sup>b</sup>Tokyo Tech., <sup>c</sup>Musashi Inst. Tech., <sup>d</sup>JASRI

プラズマドーピング法およびイオン注入法によってボロン(B)を Si 基板にドーピングし、高速短時間熱処理を経て形成した極浅 p 型ドーピング層に対し、ステップエッチングと高分解能軟 X 線光電子分光により、種々の化学結合状態を有する B の深さ方向濃度分布を測定した。その結果、これらの不純物ドーピング法のいずれにおいても類似の 3 種類の結合状態が検出され、また、電気的に不活性な状態と推定される B の表面付近の濃度変化にドーピング法による差異が認められた。

For the ultra-shallow boron (B) doped layers on Si substrates by the plasma doping method or the ion implantation method followed by rapid thermal processes, depth profiles of B having various chemical bonding states were measured by using soft X-ray photoelectron spectroscopy and the step-by-step etching technique. The three kinds of the same chemical bonding states were detected for the layers prepared by the two doping methods. Furthermore, we found that a difference in doping method results in a difference in the depth profile of one of the chemical bonding states, which is speculated to be correlated with inactivated B.

キーワード：極浅 pn 接合、ボロン、プラズマドーピング、イオン注入、B1s

**背景と目的：** 次世代の半導体集積回路に用いられる極微細なトランジスタでは、表面から 10nm 程度以下の極浅領域に pn 接合を形成する必要がある。このような極浅接合の形成方法として、従来のイオン注入法に代わってプラズマドーピング法が注目されその技術開発が進められている。プラズマドーピング法は、半導体 Si 基板への不純物導入のプロセスがイオン注入法と異なる点が多く、不純物導入後の電気的活性化のための熱処理プロセスとの関係も含めたドーピングメカニズムの解明が急がれている。

これまでに、我々は、プラズマドーピング法で不純物のボロン (B) を極浅に導入したドーピング層に対して、500eV の軟 X 線を用

いた光電子分光で B1s スペクトルを直接観測することに成功し、Si 基板中の B の化学結合状態の異なるものが複数種類存在することを明らかにした。さらに、試料を表面から約 0.5nm ステップで化学エッチングする方法を組み合わせ、これらの状態の異なる B を分離して深さプロファイルを定量的に求められることも示した。これらの状態は、電気的に活性化している B と不活性な B のそれぞれの状態に対応していると考えられるが、その物理的描像の解明は今後の重要課題である。イオン注入法とプラズマドーピング法は不純物の導入状態が異なるため、両方法で形成したドーピング層の比較検討は、この解明に大きな手がかりを与えると期待される。

そこで、今回の実験の目的は、新たにイオン注入法でプラズマドーピング法の場合と類似のドーピング試料を作り、ステップエッチング法を組み合わせた軟X線光電子分光を実施し、両方法を比較検討することとした。

**実験方法：** 実験では、B に対する光イオン化断面積を大きく取れる 500eV の軟 X 線を利用するため BL27SU のビームラインを使用した。試料としては、n 型 Si(100) 基板にプラズマドーピング法とイオン注入法で B を表面から約 10nm 程度までの領域に導入するエネルギー条件で、ドーズ量  $1E15 [cm^{-2}]$  で注入した。これらの試料に対し、Spike-RTA (rapid thermal annealing) 法 (ピーク温度 :  $1075^{\circ}C$ ) で活性化アニールを施した。参照試料として未アニールの試料も加え、これらの試料の表面酸化と酸化層のエッチング剥離を繰り返すステップエッチングで 0~30nm の深さまでエッチングした測定用試料を準備した。光電子分光では、take off angle を  $90^{\circ}$  とし、B1s および Si2p スペクトルを複数回スキャンにより取得した。

**結果と考察：** 今回得られた結果の一例を Fig.1 に示す。イオン注入法でドーピング後に Spike-RTA 処理をした試料において、エッチング深さが 0nm (未エッチング)、2nm、および 4nm のそれぞれの場合における B1s スペクトルを表している。プラズマドーピングの場合と同じく、BEL、BEM、BEH と示した 3 種類の結合エネルギーのスペクトルが確認され、Si 中の B の状態はドーピング方法によらず基本的に同じ化学結合状態が存在することがわかった。また、表面付近では、BEM の強度が他の二つに比べて大きいことも両者で同じであった。この BEM は電気的には不活性な成分であると推測している。エッチングが 4nm まで進むと、BEM の強度は顕著に減少する。一方、活性化した B からのものと推測される BEL は、今回のイオン注入試料では 4nm エッチングした段階でバックグラウンドに埋もれてしまう状況となった。これに対して、前回のプラズマドーピング試料では 4nm より深くエッチングしても BEM の消失後も BEL が残存していた。これは、今回使用した電子エ

ネルギー分析器の検出感度が前回のそれに比べて約 1/5 に低下していたために、十分な精度が得られなかったことが一因である。

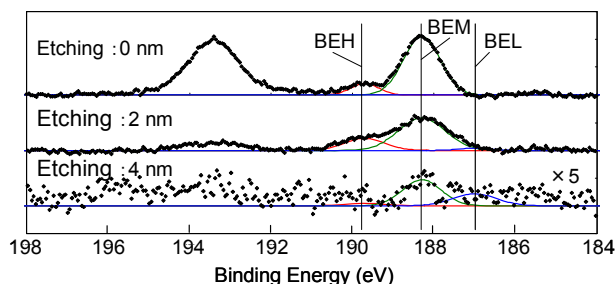


Fig.1 B1s spectra from samples doped by ion implantation followed by spike-RTA. Etched depths are 0, 2, and 4 nm.

また、エッチング深さ依存性で比べると、0nm エッチングに対して 2nm エッチングでは、BEM の強度が 1/2 程度に低下するのに対し、前回のプラズマドーピングでは 1/5 程度に低下していた。これは、プラズマドーピングではイオン注入に比べて Si 基板表面 (2nm 以下) でのボロン濃度が非常に高いことを示唆している。イオン注入では不純物イオンが一定の加速エネルギーで打ち込まれるため Si 中の深さ方向濃度分布は表面より深いところにピークを持つ。それに対し、プラズマドーピングでは交流バイアスで不純物イオンを加速するためその運動エネルギーは無加速の低エネルギー成分まで連続的に存在する。低エネルギーイオンは表面付近にパイルアップすることから、表面の高濃度と急激な濃度勾配を生じたと考えられる。

**まとめ：** 今回の実験によりイオン注入試料におけるボロンの化学結合状態に関するデータが初めて得られ、プラズマドーピング試料との比較ができた。Si 内部に存在するボロンの化学結合状態は基本的に同じであること、しかし、その深さ方向分布ではボロンのドーピング法におけるイオンエネルギーの分布の違いを反映していることが確かめられた。今回の測定では、電子エネルギー検出器の検出感度が不十分という問題があった。これについては今後、スキャン数を充分にとった再測定を行いたい。定量性を高め、理論計算からの知見も加えることで、B の極浅領域での活性化の物理的機構の解明が期待される。